

High solids cationic compsn. for coating ink jet printing paper

Patent number: DE19534327
Publication date: 1996-02-22
Inventor: HALBWIRTH WALTER (DE); KOCH HANS-GUENTHER (DE)
Applicant: MD PAPIER GMBH (DE)
Classification:
- international: B41M5/00; D21H19/38; D21H19/58; D21H21/10; D21H17/37; D21H17/35; D21H17/24; C09D17/00; C09D201/02; C09C1/00; C09D125/10; C09D125/14; C09D131/04; C09D129/04; C09D105/00; C09D101/26; C09D105/04; C09D189/00; C09D7/02; B01F17/52; B01F17/18; C09D7/14
- european: B41M5/00J; D21H19/38
Application number: DE19951034327 19950915
Priority number(s): DE19951034327 19950915

Abstract of DE19534327

Cationic compsn. for coating ink jet printing paper contains pigment(s), binder(s) and opt. dispersant(s) in aq. dispersion. It has: (a) solids content of 20-70 wt. %, viscosity of 100-4000 mPa.s and pH of 5-12; (b) contains inorganic or organic pigment(s) with (b1) a cationic zeta potential of +1 to +70 mV, (b2) an average particle size of 0.1-6 µm, (b3) a BET specific surface area of 10-600 m²/g for anhydrous powder and (b4) a pore dia. of 0.7-13 nm and pore vol. of 0.1-0.9 ml/g; (c) contains 10-30 wt. % mixt. of cationic and/or cationised binder and/or nonionic binder w.r.t. pigment; and (d) contains other cationic or cationised additives with a deg. of substitution of 0.02-0.2 and a viscosity of 200-500 mPa.s (1% soln.) or crosslinker. Also claimed are a method of making the compsn. and the coated paper. Pref. the compsn. contains polyvalent inorg. cations to assist dispersion and lake formation by the ink. It has a solids content of 25-50 wt. %, viscosity of 500-2500 mPa.s and pH of 5-8. The initial pigment is pptd. or natural CaCO₃, pptd. or pyrogenic SiO₂ (as additive pigment), (calcined) kaolin, talc, TiO₂, ZnO, satin white, Mg silicate, silicates prepd. by the hydrothermal method, organic pigments, e.g. melamine/HCHO resin, or mixts. of these. Suitable binders are styrene-butadiene or styrene-acrylate copolymers with functional cationic gps., e.g. cationic polyvinyl acetate, Pref. dispersants are monomeric or polymeric quat. ammonium cpds., esp. a poly-(diallyldimethylammonium chloride) or poly-(3,5-methylene-piperidinium chloride), in which the N atoms are obt'd. substd. by lower alkyl gps.; dicyandiamide; or a low mol. polyethyleneimine, cationic PVA, cationic CMC and/or cationic guar. Other opt. additives are water-soluble (poly)salt(s), esp. chlorides, sulphates, nitrates.



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 34 327 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
B 41 M 5/00
D 21 H 19/38
D 21 H 19/58
D 21 H 21/10
D 21 H 17/37
D 21 H 17/35
D 21 H 17/24
C 09 D 17/00
C 09 D 201/02

⑳ Aktenzeichen: 195 34 327.1
㉔ Anmeldetag: 15. 9. 95
㉕ Offenlegungstag: 22. 2. 96

DE 195 34 327 A 1

// C09C 1/00, C09D 125/10, 125/14, 131/04, 129/04, 105/00, 101/26, 105/04, 189/00, 7/02, B01F 17/52, 17/18, C09D 7/14
Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

㉑ Anmelder:
MD Papier GmbH, 85221 Dachau, DE

㉒ Vertreter:
Splanemann Reitzner Baronetzky, 80331 München

㉓ Erfinder:
Koch, Hans-Günther, 85221 Dachau, DE; Halbwirth,
Walter, 85221 Dachau, DE

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt

⑤4 Streichfarbe für Tintenstrahlpapier

⑤7 Es wird eine kationisch eingestellte Streichfarbe für Tintenstrahlpapier beschrieben, die in wäßriger Dispersion mindestens ein anorganisches Pigment, mindestens ein Bindemittel und gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel enthält und die durch die Kombination folgender Merkmale gekennzeichnet ist:
a) der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt etwa 20 bis 70 Gew.-%, ihre Viskosität etwa 100 bis 4000 mPa·s und ihr pH-Wert etwa 5 bis 12;
b) das anorganische oder organische Pigment oder Pigmentgemisch hat
b1) eine kationische Grenzflächenladung (Zetapotential) von etwa +1 bis +70 mV;
b2) seine mittlere Teilchengröße beträgt etwa 0,1 bis 6 µm;
b3) seine spezifische Oberfläche (gemessen nach der BET-Methode an einem wasserfreien Pulver) beträgt etwa 7 bis 600 m²/g;
b4) der Porendurchmesser liegt zwischen etwa 0,7 und 13 nm und das Porenvolumen zwischen etwa 0,1 und 0,9 ml/g;
c) die Streichfarbe enthält ein Gemisch aus einem kationischen und/oder kationisierten Bindemittel und/oder einem nichtionogenen Bindemittel in einer Menge von etwa 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Pigment;
d) die Streichfarbe enthält weitere kationische bzw. kationisierte Additive mit einem Substitutionsgrad von etwa 0,02 bis 0,2 und einer Viskosität von etwa 200 bis 500 mPa·s (1%ige Lösung), oder Vernetzer.

DE 195 34 327 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 95 508.068/532

14/36

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Streichfarbe für Tintenstrahlpapiere, ein Verfahren zur Herstellung der Streichfarbe sowie ein mit dieser Streichfarbe beschichtetes Tintenstrahlpapier.

Beim Tintenstrahldruckverfahren (ink jet printing) werden Tröpfchen einer Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) auf den Aufzeichnungsträger, meist Papier, aufgebracht.

Die gebräuchlichen Tinten sind zum überwiegenden Teil wäßrige Lösungen, die mit funktionellen Zusatzstoffen versetzt werden. Als Farbstoffe werden vorwiegend Azofarbstoffe verwendet, deren Wasserlöslichkeit durch den Einbau hydrophiler Seitenketten spezifisch eingestellt werden kann.

An Inkjet-Tinten werden hohe Anforderungen gestellt: Die Formulierungen dürfen weder abrasiv noch korrosiv wirken. Die erzeugten Druckpunkte sollen lichtecht, chemikalienbeständig und möglichst wasserfest sein. Das am häufigsten verwendete angewendete Drop-on-Demand-Verfahren beruht auf dem Prinzip, durch Volumenvergrößerung im Tintenreservoir mit Hilfe von Schallwellen oder überwiegend durch Erzeugung von Gasblasen, Tintentröpfchen am Düsenaustritt zu bilden und mit sehr hoher Geschwindigkeit auf den Aufzeichnungsträger zu schleudern. An diesen werden insbesondere folgende Anforderungen gestellt:

1. kontrollierte Tintenan- und -aufnahme zur Ausbildung kreisförmiger Tintenpunkte mit glatten Umfangslinien;
2. hohe Absorptionsgeschwindigkeit gegenüber dem Tintentröpfchen mit gutem chromatographischem Trenneffekt von Tinte und Wasser;
3. geringe Eindringtiefe der Farbstoffe zur Ausbildung einer hohen optischen Dichte und geringem Durchscheinen bzw. Durchschlagen der Tintenpunkte;
4. hohe Affinität zwischen Farbe und Druckträger;
5. farbtreue Wiedergabe aller verwendeten Farbstoffe;
6. hoher Weißgrad, um einen guten Kontrast zu den Bildpunkten zu bewirken;
7. hohe Beständigkeit gegenüber Vergilbung und Verblässung der Farben;
8. hohe Beständigkeit gegenüber wäßrigen oder alkoholischen Lösungen.

Diese Anforderungen können nur zum Teil mit einem an der Oberfläche geleimten "Normalpapier" erfüllt werden, weshalb man bereits spezielle Tintenstrahldruckpapiere entwickelt hat. Diese bestehen aus einem Rohpapierträger, auf dem eine Oberflächenleimungsschicht beidseitig aufgetragen ist. In anderen Fällen wird auf die Oberseite eine pigmentierte Streichfarbe aufgebracht, um die feinen Rasterpunkte deutlicher abbilden zu können.

Die Pigmentschicht enthält hoch adsorptive Pigmente, wobei fast ausschließlich gefällte oder pyrogene Kieselsäuren und Silicate mit spezifischen Oberflächen von etwa 50 bis 700 m²/g verwendet werden, die eine schnelle Tintenabsorption bewirken sollen. Diese Kieselsäuren und Silicate mit den hohen spezifischen Oberflächen weisen jedoch folgende Nachteile auf:

- hoher Bindemittelbedarf;
- niedriger Feststoffgehalt nach Dispergierung und damit geringere Verarbeitungsgeschwindigkeiten an Streichmaschinen bei gleichzeitig hohem Trocknungsenergiebedarf;
- wegen geringer farbfixierender Wirkung der anionischen Rezepte ist ein Zusatz teurerer Hilfsmittel in z. T. erheblichen Mengen nötig;
- hoher Preis (ca. 20—40fach höher als normale Streichpigmente) aufgrund aufwendiger synthetischer Herstellungsverfahren;
- bei der Streichfarbenherstellung schwierige Handhabung wegen intensiver Staubeinigung.

Durch die notwendigen, hohen Bindemittelmengen wird ein Teil der großen spezifischen Pigmentoberfläche blockiert, wodurch die Kosten der Formulierung nochmals erhöht werden.

Als Bindemittel in den pigmentierten Streichfarben werden üblicherweise Polyvinylalkohole eingesetzt. Ein hoher Bindemittelanteil ist nicht nur zur Einbindung der feinsten Pigmentteilchen nötig, sondern auch um eine Diffusion der Tinte innerhalb des Pigmentstrichs zu begrenzen. Dadurch wird aber zusätzlich zur Reduzierung der wirksamen Pigmentoberfläche die Viskosität der Streichfarbe stark erhöht. Durch den Zusatz kationischer monomerer oder polymerer Substanzen, wie z. B. Polyethylenimin oder Poly(Diallyldimethylammoniumchlorid) (Polydadmec) in einer Menge von etwa 0,5 bis 10% wird die Fixierung und Erstarrung der Tinte unterstützt und auch die Farbdichte positiv beeinflusst.

Zum einschlägigen Stand der Technik sei insbesondere auf folgende Druckschriften hingewiesen:

Aus der DE-A-41 16 595 ist ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren, bestehend aus einem Träger und einer darauf angeordneten, ein wasserlösliches Bindemittel und Pigmente enthaltenden Tintenaufnahmeschicht bekannt. Die Tintenaufnahmeschicht enthält als Bindemittel einen Polyvinylalkohol, ein keine vernetzende Gruppen enthaltendes kationisches Polymer und eine amorphe Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 200 bis 400 m²/g und einer Teilchengröße von 2 bis 12 µm. Die amorphe Kieselsäure hat eine anionische Grenzflächenladung und erfordert aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen den Einsatz hoher Bindemittelanteile. Bei Verringerung des Bindemittelanteils haftet das Pigment nicht mehr auf der Papieroberfläche. Außerdem können nur Streichmaschinengeschwindigkeiten von etwa 100 m/min erreicht werden.

Aus der DE-B-34 33 528 ist ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck bekannt, auf dessen Träger zumindest im Oberflächenbereich ein wasserlösliches Salz eines Metalls mit einer Ionenwertigkeit von 2 bis 4

und ein kationisches organisches Material, ausgewählt aus Alkylaminsalzen, quaternären Ammoniumsalzen, Polyaminen und basischen Latices aus der Gruppe der Polyaminlatices und Alkylammoniumlatices, aufgebracht ist. Der Oberflächenbereich des Trägers enthält außerdem ein Bindemittel und ein Pigment, insbesondere Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat und Titanweiß. Als zusätzliches Pigment wird in der Streichfarbe Siliciumdioxidpulver verwendet. Über die Eigenschaften des Pigmentgemisches sind keine Angaben gemacht. Ferner werden die Salze der mehrwertigen Metalle erst nach dem Aufbringen und Trocknen der pigmentierten Streichfarbe aufgebracht.

Aus der EP-A-0 379 964 ist ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber bekannt, bei dem eine tintenaufnehmende Schicht, die ein Gemisch aus einem ultrafeinen Siliciumdioxid und einem kationischen Harz enthält, auf einem Träger aufgetragen ist. Die Streichfarbe hat einen verhältnismäßig niedrigen Feststoffgehalt um etwa 8 bis 16%, da zur Einbindung der amorphen Kieselsäure ein hoher Anteil an Bindemittel (Polyvinylalkohol) verwendet werden muß, welches die Viskosität erhöht und gleichzeitig die spezifische Oberfläche herabsetzt. Die amorphe Kieselsäure wird im allgemeinen nach einem komplizierten Verfahren hergestellt und ist deshalb verhältnismäßig teuer.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Streichfarbe für Tintenstrahlpapier zur Verfügung zu stellen, die trotz einer hoher Pigmentkonzentration eine verhältnismäßige niedrige Viskosität hat, so daß ein gut deckender Strich verfahrenstechnisch problemlos aufgebracht werden kann. In einem solchen Strich sollen ferner die Tintenstrahlröpfchen schnell und bei geringer Eindringtiefe absorbiert bzw. eine gute chromatographische Trennung von Farbstoff und Wasser gewährleistet werden, so daß nach einer kurzen Trocknungszeit kreisförmige Tintenpunkte mit hoher Dichte und glatten Umfangslinien erhalten werden. Der Strich soll ferner einen hohen Weißgrad aufweisen, um einen guten Kontrast zu den Tintenpunkten zu bilden. Außerdem soll er gegen Vergilbung und Verblässung der Farben wirken und gegen wäßrige und alkoholische Medien beständig sein.

Mit Hilfe einer solchen Streichfarbe sollen gestrichene Papiere erhalten werden, die in der Strichschicht

- eine hohe Mikrokapillarität mit definierten Porenradien aufweisen und dadurch einen guten Chromatographieeffekt bei hoher Absorptionsfähigkeit ergeben;
- eine kationische Grenzflächenladung besitzen, welche eine hohe Adsorptionsfähigkeit bei gleichzeitiger Fixierung der anionischen Farbstoffe bewirkt;
- eine Reduzierung der Löslichkeit der Tinte bewirken.

Diese Anforderungen werden erfüllt durch den Einsatz von bestimmten Pigmenten und Pigmentgemischen bei niedrigen Bindemittelanteilen, hohen Feststoffgehalten und einer kationischen Einstellung der gesamten Streichfarbe.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine kationisch eingestellte Streichfarbe für Tintenstrahlpapier, die mindestens ein Pigment, mindestens ein Bindemittel und ein kationisches Dispergiermittelsystem enthält. Diese Streichfarbe ist durch die Kombination folgender Merkmale gekennzeichnet:

- a) der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt etwa 20 bis 70 Gew.-%, ihre Viskosität etwa 100 bis 4000 mPa·s und ihr pH-Wert etwa 5 bis 12;
- b) das anorganische oder organische Pigment oder Pigmentgemisch hat
 - b1) eine kationische Grenzflächenladung (Zetapotential von etwa +1 bis +70 mV;
 - b2) seine mittlere Teilchengröße beträgt etwa 0,1 bis 6 µm;
 - b3) seine spezifische Oberfläche (gemessen nach der BET-Methode an einem wasserfreien Pulver) beträgt etwa 7 bis 600 m²/g;
 - b4) der Porendurchmesser liegt zwischen etwa 0,7 und 13 nm und das Porenvolumen zwischen etwa 0,1 und 0,9 ml/g;
- c) die Streichfarbe enthält ein Gemisch aus einem kationischen und/oder kationisierten Bindemittel und/oder einem nichtionogenen Bindemittel in einer Menge von etwa 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Pigment;
- d) die Streichfarbe enthält weitere kationische bzw. kationisierte Additive, mit einem Substitutionsgrad von etwa 0,02 bis 0,2 und einer Viskosität von etwa 200 bis 500-mPa·s (1%ige Lösung), oder Vernetzer.

Als kationische bzw. kationisierte Additive können z. B. Stärke oder Galaktomannane verwendet werden. Der Substitutionsgrad entspricht dem Anteil der an die OH-Gruppen der genannten Substanzen angelagerten quaternären Ammoniumverbindungen.

Es kommt auf die vorstehend angegebene Merkmalskombination an, da die gestellte Aufgabe nur mit einem Teil dieser Merkmale nicht zu lösen ist.

Vorzugsweise enthält die Streichfarbe außerdem mehrwertige anorganische Kationen zur Unterstützung der Dispergierung und zur Lackbildung der Tinten.

Dispergiermittel bzw. Dispergiermittelsysteme, Bindemittel bzw. Bindemittelsysteme und sonstige Additive müssen im Hinblick auf die kationische Ladungsdichte, das Molekulargewicht und die Zugabemengen auf die verwendeten Pigmente bzw. Pigmentgemische abgestimmt werden, um hohe Feststoffgehalte bei niedriger Viskosität zu erreichen, welche wiederum eine qualitative hochwertige Oberfläche (kationische Grenzfläche) der Strichschicht mit Mikroporosität gewährleisten.

Der angegebene Feststoffgehalt umfaßt die Pigmente sowie die weiteren festen Zusätze.

Die Viskosität der Streichfarbe wird mit einem Brookfield Viskosimeter Modell RVT der Firma Brookfield Engineering Laboratories Inc. bestimmt. Bei den Standarddrehzahlen von 50 U/min und 100 U/min wird ein

Geschwindigkeitsgefälle von etwa 61 s^{-1} und 122 s^{-1} aufgebracht.

Der pH-Wert wird entweder an der Pigmentdispersion oder an der fertig hergestellten Streichfarbe mit einer pH-Elektrode bestimmt.

Das Zetapotential wird durch Mikroelektrophorese einer 0,5%igen Pigmentdispersion unter Verwendung eines "Mobility Meter Mark 1" der Firma Paper Chemistry Laboratory bestimmt. Die Mobilitätsmessung erfolgte durch visuelle Beobachtung der Teilchenbewegung mit einem Mikroskop. Die Mobilität kann digital abgelesen werden. Aus der gemessenen Mobilität läßt sich dann das Zetapotential (ZP) berechnen.

Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße erfolgt nach dem "Zellcheming"-Merkblatt V-27-2-82 (Sedi-graph-Methode).

Die spezifische Oberfläche wird nach der BET-Methode (Stickstoff-Einpunktmethode nach DIN 66 132) am trockenen Pigmentpulver bestimmt.

Der Porendurchmesser wird mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie und das Porenvolumen mittels der Coulter-Counter-Methode bestimmt.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe hat vorzugsweise einen Feststoffgehalt von etwa 25 bis 60 Gew.-%, eine Viskosität von etwa 500 bis 4000 mPa·s und einen pH-Wert von etwa 5 bis 9,5.

Bevorzugte Ausgangspigmente für die erfindungsgemäße Streichfarbe sind zum Beispiel gefällte und natürliche Calciumcarbonate, gefällte oder pyrogene Kieselsäure (als Zusatzpigment), Kaolin, calcinierter Kaolin, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Satinweiß, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydrosilikat, Magnesiumsilicat bzw. hydrothermal hergestellte Silicate, organische Pigmente, z. B. kondensierte Melamin-Formaldehydharze bzw. deren Gemische.

Durch Kombination dieser Pigmente lassen sich Pigmentgemische mit hohen spezifischen Oberflächen und entsprechender Porosität herstellen.

Vorzugsweise hat das Pigment ein Zetapotential von etwa + 20 bis + 55 mV, eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,3 bis 3 μm und eine spezifische Oberfläche von etwa 7 bis 300 m^2/g .

Vorzugsweise weisen die Pigmente einen Porendurchmesser von etwa 6 nm und ein Porenvolumen von etwa 0,55 ml/g auf.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung einer kationischen Streichfarbe werden im ersten Schritt die anionischen oder einem kationischen Pigmente mit einem kationischen Dispergiermittel oder kationischen Dispergiermittelsystem bzw. einem Schutzkolloid dispergiert.

Die Dispergiermittelmenge richtet sich nach der Art des Pigments, der spezifischen Oberfläche, der Polarität, der Teilchengröße und -form, dem Feststoffgehalt, dem pH-Wert und danach, ob oder wieviel eines solchen Mittels eventuell vom Pigmenthersteller zugesetzt wurde. Die für die Minimalviskosität erforderliche Menge an Dispergiermittel erhält man durch Auftragen der Viskosität gegen den Dispergiermittelzusatz.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Streichfarbe mindestens ein kationisches und/oder nicht-ionogenes Dispergiermittel, wobei, wenn das Ausgangspigment ein Zetapotential von $< +1 \text{ mV}$ hat, das kationische Dispergiermittel in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Zetapotential des Pigments in den Bereich von etwa + 1 bis etwa 60 mV angehoben wird. Das kationische Dispergiermittel kann eine monomere oder polymere quaternäre Ammoniumverbindung oder Dicyandiamid sein. Insbesondere kann das kationische Dispergiermittel ein Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) oder ein Poly-(3,5-Methylenpiperidiniumchlorid) sowie ein kationisierter Polyvinylalkohol (PVA) sein.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Streichfarbe mindestens ein wasserlösliches Salz oder Polysalz mindestens eines mehrwertigen Metalls aus der Gruppe Mg, Ca, Al, Ti, Cr, Zn und Sn, wobei als Polysalz vorzugsweise Polyaluminiumchlorid verwendet wird. Das Anion des wasserlöslichen Salzes oder Polysalzes ist vorzugsweise aus der Gruppe Chlorid, Sulfat, Nitrat und Acetat ausgewählt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Salze, insbesondere Polyaluminiumchlorid, die kationische Dispergierung mit bestimmten kationischen organischen Dispergiermitteln ganz entscheidend verbessern, vor allem im neutralen bis schwach sauren Bereich, wodurch höhere Feststoffgehalte bei niedriger Viskosität erreichbar sind.

Durch den Zusatz der Salze der mehrwertigen Metalle findet eine verstärkte Ausfällung der meist anionischen Azofarbstoffe der Tinten statt, so daß das Verlaufen dieser Farbstoffe noch weiter eingeschränkt wird. Im Gegensatz zu der DE-B-34 33 528 werden die Salze der mehrwertigen Metalle nicht auf dem bereits getrockneten Strich aufgebracht, sondern sind in der Streichfarbe enthalten. Auf diese Weise entfällt ein zusätzlicher Arbeitsgang.

Als Bindemittel werden bevorzugt synthetische Bindemittel, wie Styrol-Butadien- oder Styrol-Acrylat-Copolymere mit funktionellen kationischen Gruppen und/oder kationische Polyvinylacetate, kationische Polyvinylalkohole bzw. deren Copolymere verwendet.

Ferner kann das Bindemittel aus der Gruppe der abgebauten und nativen Guars, Stärken, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Alginate, Proteine und Polyvinylalkohole ausgewählt sein und in kationischer Form vorliegen. Proteine sind besonders für den schwach sauren Bereich geeignet, da sie wegen ihrer amphoteren Natur von vornherein eine kationische Ladung haben.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe kann ferner ein Wasserretentionsmittel aus der Gruppe der nichtionogenen bzw. kationischen Galaktomannane, Guar, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Stärken bzw. ein Hydrophobierungsmittel, z. B. hydrophobe Stärke oder ein Leimungsmittel auf Diketenbasis enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Streichfarbe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst unter Verwendung eines Dispergiermittels oder Dispergiermittelsgemisches (wie es vorstehend definiert ist), eine wäßrige Dispersion des anorganischen Pigments herstellt, wobei man bei Verwendung eines Ausgangspigments mit einem Zetapotential von $< +1 \text{ mV}$ ein kationisches Dispergiermittel in einer solchen Menge zusetzt, daß das Zetapotential auf + 1 bis + 60 mV angehoben wird, worauf man

das Gemisch aus kationischem und nichtionogenem Bindemittel und gegebenenfalls das wasserlösliche Salz oder Polysalz eines mehrwertigen Metalls (wie es vorstehend definiert ist) zusetzt. Anschließend kann man das Wasserretentionsmittel, das Hydrophobierungsmittel und ein Vernetzungsmittel zusetzen.

Bei der Herstellung der Streichfarbe ist darauf zu achten, daß der pH-Wert nach den eingesetzten Pigmenten eingestellt werden muß. So müssen z. B. Ca-Carbonat- oder satinweißhaltige Streichfarben im alkalischen pH-Bereich hergestellt werden, da diese Pigmente im sauren pH-Bereich löslich sind. Bei Pigmenten wie Kaolin, Aluminiumhydroxid, Talkum, usw. lassen sich auch Streichfarben mit hohem Feststoffgehalt im sauren pH-Bereich mit besonderen Merkmalen herstellen.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe wird vorzugsweise dadurch hergestellt, daß man die erfindungsgemäße Pigmentdispersion in einem geeigneten Mischaggregat vorlegt, das für den gewünschten Endfeststoffgehalt der Streichfarbe erforderliche Verdünnungswasser zusetzt und bei hoher Mischintensität das gegebenenfalls in einem separaten Arbeitsgang gelöste natürliche Bindemittel und/oder anschließend das synthetische Bindemittel zusetzt. Nach der Einarbeitung der Bindemittel werden, falls erforderlich, das Verdickungsmittel und das Wasserretentionshilfsmittel und anschließend die übrigen Hilfsmittel, wie Gleitmittel und im Bedarfsfall optische Aufheller und am Schluß das Naßverfestigungsmittel zugesetzt. Die angegebene Reihenfolge hat sich für die Herstellung einer agglomeratfreien, gut verarbeitbaren Streichfarbe als besonders wichtig herausgestellt.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe hat eine gute Haftung an der normalerweise negativ geladenen Papierfaser.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich ein Tintenstrahlpapier, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mit einer Streichfarbe, wie sie vorstehend definiert ist, beschichtet ist.

Die für das Tintenstrahlverfahren hergestellten Papiere sollten darüber hinaus auch bei anderen Druckverfahren gute Bedruckbarkeit aufweisen, insbesondere im Offsetdruck. Die Beispiele sind daher hauptsächlich auf dieses Druckverfahren abgestimmt.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert. Die nachfolgend gemachten Angaben über die Strichrezepte beziehen sich auf 100 Gewichtsteile otro Pigment.

Beispiel 1

Als Ausgangspigmente wurden die in der nachstehenden Tabelle I angegebenen kationischen und anionischen Trockenpigmente oder kationische Dispersionen (Slurries) verwendet. Die angegebenen Zetapotentiale wurden in 0,5%igen wäßrigen Dispersionen bestimmt.

Tabelle I

5	Pigmentgruppe	Zetapotential	Teilchengröße		BET-	Poren-	Poren-
		(mV)	0-2 μm	μm	Oberfl.	volumen	durch-
10			(%)	(mittlere)	(m^2/g)	(ml/g)	messer
							(nm)
	1. Streichkaolin,						
15	unbehandelt	-23	80		12	0,25	1
	2. CaCO_3 , mit						
	Mahlhilfsmittel (1)	-28	90		8,5	0,15	0,7
20	3. quaternisiertes, gemahlenes						
	CaCO_3 , (2)	+32	80		7,5	0,15	0,7
	4. Calciumsilicat-Hydrat (3)	-26		1,0	35	0,85	9
25	5. TiO_2 (mit Si dotiert) (4)	-12		0,3	9,5	-	-
	6. TiO_2 (mit Al dotiert) (5)	+ 8		0,3	10,5	-	-
	7. Al-Hydroxid 1 (6)	-11		0,5	14	-	-
30	8. Al-Hydroxid 2 (7)	+15		0,1-0,3	120	-	-
	9. Talkum (8)	-19	70		12,5	0,15	0,8
	10. gefällte Kieselsäure	-28		0,1-0,3	300	0,8	13
35	11. pyrogene Kieselsäure	-32		0,05-0,2	600	0,4	2,4
	(1) Streichkaolin der ECC International St. Austell, England						
40	(2) mit Polyacrylat quaternisiert, Handelsprodukt "Hydrocarb" der Firma Omya						
	(3) mit Acrylsäureester quaternisiert; Handelsprodukt Hydrocarb der Firma Omya						
	(4) Handelsprodukt "Circolit" der Firma Cirkel Kalkseinsandsteinwerke, Duisburg						
45	(5) Handelsprodukt Bayertitan der Firma Bayer, Leverkusen						
	(6) Handelsprodukt Bayertitan der Firma Bayer, Leverkusen						
	(7) Versuchsprodukt Martifin der Firma Martinswerk, Bergheim						
	(8) Versuchsprodukt Martifin der Firma Martinswerk, Bergheim						
50	(9) Handelsprodukt "Finntalc" der Firma Finn Minerals, Helsinki						

Beispiel 2

55 Eine kationische Pigmentdispersion aus den nachstehend angegebenen Komponenten:

Wasser für 70%ige Dispersion	420 g
15%ige kationisierte PVA-Lösung als Schutzkolloid	248 g
Natürl. Calciumcarbonat (90% < 2 μm) als Pigment (Nr. 2 von Tabelle I)	1500 g
40%ige Lösung von Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid als Dispergiemittel	17 g

65 wurde wie folgt hergestellt:

Das Calciumcarbonat wurde mit Wasser und der Schutzkolloidlösung versetzt und gründlich vermischt. Danach wurde die Dispergiemittellösung zugesetzt und 30 min dispergiert. Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	69,9%
pH-Wert	7,4
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	3800 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	3180 mPa · s
Zetapotential	+ 19 mV

5

Beispiel 3

1500 g Kaolin (Nr. 1 von Tabelle I) wurden mit 693 g Wasser vermischt. Anschließend wurden 18 g einer 15%igen kationisierten Polyvinylalkohollösung zugegeben und mit 20 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung kationisiert. 10

Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	61,2%
pH-Wert	5,8
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	2850 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	2100 mPa · s
Zetapotential	+ 38,5 mV

15

20

Beispiel 4

1125 g Calciumcarbonat (Nr. 2 von Tabelle I) und 375 g Calciumsilicat-Hydrat (Nr. 4 von Tabelle I) wurden mit 1378 g Wasser vermischt. Anschließend wurden 540 g einer 10%igen Polyvinylpyrrolidonlösung zugegeben und mit 18 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung kationisiert. 25

Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	45,1%
pH-Wert	7,8
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	980 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	760 mPa · s
Zetapotential	+ 3,0 mV

30

35

Beispiel 5

303 g pyrogene Kieselsäure (Nr. 11 von Tabelle I) wurden mit 1360 g Wasser vermischt. Dann wurden 6 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung zugegeben und dispergiert. Anschließend wurden 794 g einer kationischen Carbonatslurry (Nr. 3 von Tabelle I) zugegeben. 40

Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	34,7%
pH-Wert	7,9
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	2880 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	1640 mPa · s
Zetapotential	+ 11,8 mV

45

Beispiel 6

168 g gefällte Kieselsäure (Nr. 10 von Tabelle I) wurden mit 725 g Wasser vermischt. Dann wurden 8 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung zugegeben und dispergiert. Anschließend wurden 977 g einer kationischen Carbonatslurry (Nr. 3 von Tabelle I) zugegeben. 55

Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	45,5%
pH-Wert	7,2
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	5600 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	3080 mPa · s
Zetapotential	+ 25,9 mV

60

Beispiel 7

890 g Kaolin (Nr. 1 von Tabelle I) wurden mit 405 g Wasser vermischt, dann 9,6 g einer 15%igen kationisierten Polyvinylalkohollösung zugegeben und mit 10,7 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung kationisiert. 65

Anschließend wurden 500 g einer 20%ig angeschlämmten Aluminiumhydroxidslurry (Nr. 8 von Tabelle I) sowie 182 g von einer TiO₂-Slurry (Nr. 6 von Tabelle I) zugegeben.
Die fertige Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

5	Feststoffgehalt	50,3%
	pH-Wert	8,5
	Brookfield-Viskosität:	
	Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	2900 mPa·s
10	Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	2300 mPa·s
	Zetapotential	+ 34,8 mV

Beispiel 8

In 828 g Wasser wurden 27 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung sowie 20 g Polyaluminiumchlorid vorgelegt und anschließend 1500 g Kaolin (Nr. 1 von Tabelle I) eingetragen sowie 30 min dispergiert.

Die fertige Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

	Feststoffgehalt	57,8%
20	pH-Wert	5,9
	Brookfield-Viskosität:	
	Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	3100 mPa·s
	Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	2760 mPa·s
25	Zetapotential	+ 36,5 mV

Beispiel 9

Herstellung kationischer Streichfarben

30 Mit den Pigmentdispersionen und Pigmentmischungen nach den Beispielen 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 wurden Streichfarben hergestellt, deren Zusammensetzung im Vergleich zu einer herkömmlichen Inkjet-/Standardrezeptur in Tabelle II angegeben ist.

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle II

	1	2	3	4	5	6	7	Vergleichs- rezeptur	
CaCO ₃ -Disp. (Beisp.2)	100								5
Kaolin-Disp. (Beisp.3)		100							10
Pigmentmischung (Beisp.4)			100						15
Pigmentmischung (Beisp.6)				100					
Pigmentmischung (Beisp.5)					100				
Pigmentmischung (Beisp.7)							100		20
Pigmentmischung (Beisp.8)						100			
Amorphe Kieselsäure								80	
Pyrogene Kieselsäure								20	
Kationisches Polymer								0,5	25
Kationische Stärke	10	10	4	10	18	4	4		
Polivinyllalkohol	8	8		4	4	1	1	30	
Kat. Kunststoffbinder			10			10	10		30
Naßverfestiger	1,6	1,6	2,0	1,0	0,8	1,5	1,5	2,0	
									35
Meßergebnisse:									
Feststoffgehalt %	55,3	50,9	43,8	41,4	33,0	56,3	47,0	14,9	40
pH-Wert	8,1	6,9	8,5	8,2	7,1	6,8	12,0	6,8	
Brookf.-Visk. 50 Upm mPa.s	1800	3560	480	170	440	3480	2480	1040	
Brookf.-Visk. 100 Upm mPa.s	1650	2240	420	165	410	2130	1550	570	45

Anwendungsbeispiel

Die Streichfarben nach Beispiel 9 wurden mit einer Streichmaschinengeschwindigkeit von 600 m/min im Blade-Verfahren bei einem Auftragsgewicht von 7 bis 11 g/m² auf Streichrohpapier aufgestrichen, während mit der Vergleichsrezeptur nur ein Auftragsgewicht von etwa 3 bis 4 g/m² erreicht wurde. Höhere Auftragsgewichte konnten mit der Vergleichsrezeptur nur bei erheblich niedrigeren Streichmaschinengeschwindigkeiten erzielt werden. Wurde der Feststoffgehalt der Vergleichsrezeptur auf 25% erhöht, so konnte keine fehlerfreie Strich-
oberfläche erhalten werden. Bei Erniedrigung des Bindemittelanteils der Vergleichsrezeptur auf 15% war keine ausreichende Pigmenthaftung mehr gegeben.

Die gestrichenen Papiere wurden auf verschiedenen handelsüblichen Ink-Jet-Druckern im Vergleich zu den von den Drucker-Herstellern empfohlenen Markenpapieren getestet, wobei ausgezeichnete Druckschärpen, hohe Absorptionsgeschwindigkeiten, hohe optische Dichten und eine gute Wasserbeständigkeit erzielt wurden.

Patentansprüche

1. Kationisch eingestellte Streichfarbe für Tintenstrahlpapier, enthaltend in wäßriger Dispersion mindestens ein Pigment, mindestens ein Bindemittel und gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Merkmale:

a) der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt etwa 20 bis 70 Gew.-%, ihre Viskosität etwa 100 bis 4000 mPa.s und ihr pH-Wert etwa 5 bis 12;

- b) das anorganische oder organische Pigment oder Pigmentgemisch hat
 b1) eine kationische Grenzflächenladung (Zetapotential) von etwa +1 bis +70 mV;
 b2) seine mittlere Teilchengröße beträgt etwa 0,1 bis 6 µm;
 b3) seine spezifische Oberfläche (gemessen nach der BET-Methode an einem wasserfreien Pulver) beträgt etwa 10 bis 600 m²/g;
 b4) der Porendurchmesser liegt zwischen etwa 0,7 und 13 nm und das Porenvolumen zwischen etwa 0,1 und 0,9 ml/g;
- c) die Streichfarbe enthält ein Gemisch aus einem kationischen und/oder kationisierten Bindemittel und/oder einem nichtionogenen Bindemittel in einer Menge von etwa 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Pigment;
- d) die Streichfarbe enthält weitere kationische bzw. kationisierte Additive mit einem Substitutionsgrad von etwa 0,02 bis 0,2 und einer Viskosität von etwa 200 bis 500 mPa·s (1%ige Lösung), oder Vernetzer;
2. Streichfarbe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrwertige anorganische Kationen zur Unterstützung der Dispergierung und zur Lackbildung der Tinten enthält.
3. Streichfarbe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Feststoffgehalt etwa 25 bis 50 Gew.-% beträgt.
4. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Viskosität etwa 500 bis 2500 mPa·s beträgt.
5. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihr pH-Wert etwa 5 bis 8 beträgt.
6. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangspigment gefällte und natürliche Calciumcarbonate, gefällte oder pyrogene Kieselsäure (als Zusatzpigment), Kaolin, calcinierter Kaolin, Talkum, Titanoxid, Zinkoxid, Satinweiß, Magnesiumsilicat bzw. hydrothermal hergestellte Silicate, organische Pigmente, wie kondensierte Melamin-Formaldehydharze bzw. deren Gemische darstellt.
7. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Pigment ein Zetapotential von etwa +1 bis +70 mV hat.
8. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des Pigments etwa 0,1 bis 6 µm beträgt.
9. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche des Pigments etwa 7 bis 300 m²/g beträgt.
10. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment einen Porendurchmesser von etwa 6 nm und ein Porenvolumen von etwa 0,55 ml/g aufweist.
11. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische oder kationisierte Bindemittel aus der Gruppe der Styrol-Butadien- oder Styrol-Acrylat-Copolymere mit funktionellen kationischen Gruppen und/oder der kationischen Polyvinylacetate, kationischen Polyvinylalkohole bzw. deren Copolymere; sowie aus der Gruppe der abgebauten und nativen Guars, Stärken, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Alginate, Proteine und Polyvinylalkohole ausgewählt ist.
12. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein kationisches und/oder nicht-ionogenes Dispergiermittel enthält, wobei in Abhängigkeit vom Zetapotential des Ausgangspigments das kationische Dispergiermittel in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Zetapotential des Pigments in den Bereich von etwa +1 bis etwa +70 mV angehoben wird.
13. Streichfarbe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Dispergiermittel eine monomere oder polymere quaternäre Ammoniumverbindung oder Dicyandiamid darstellt.
14. Streichfarbe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Dispergiermittel ein Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) oder ein Poly-(3,5-Methylenpiperidiniumchlorid) darstellt, wobei die Stickstoffatome gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen substituiert sind.
15. Streichfarbe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Dispergiermittel ein niedrigmolekulares Polyethylenimin, einen kationischen Polyvinylalkohol, kationische Carboxymethylcellulose und/oder kationischen Guar darstellt.
16. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein wasserlösliches Salz oder Polysalz mindestens eines mehrwertigen Metalls aus der Gruppe Mg, Ca, Al, Ti, Cr, Zn und Sn enthält.
17. Streichfarbe nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysalz Polyaluminiumchlorid darstellt.
18. Streichfarbe nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion des wasserlöslichen Salzes oder Polysalzes aus der Gruppe Chlorid, Sulfat, Nitrat und Acetat ausgewählt ist.
19. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Wasserretentionsmittel aus der Gruppe der Galaktomannane, Guar, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und kationische Stärke enthält.
20. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Hydrophobieungsmittel, z. B. hydrophobe Stärke, oder ein Leimungsmittel auf Basis von Diketen enthält.
21. Verfahren zur Herstellung einer Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst unter Verwendung eines Dispergiermittels oder Dispergiermittelgemisches (insbesondere wie in einem der Ansprüche 11 bis 14 definiert) eine wäßrige Dispersion des Pigments herstellt, wobei man bei Verwendung eines Ausgangspigments mit einem Zetapotential von < +1 mV ein kationisches Dispergiermittel in einer solchen Menge zusetzt, daß das Zetapotential auf +1 bis +70 mV angehoben wird.

ben wird, worauf man das Gemisch aus kationischem und nichtionogenem Bindemittel und gegebenenfalls das wasserlösliche Salz oder Polysalz eines mehrwertigen Metalls (wie in einem der Ansprüche 15 bis 17 definiert) zusetzt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend das Wasserretentionsmittel und/oder das Hydrophobierungsmittel zusetzt.

23. Tintenstrahlpapier, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einer Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 22 beschichtet ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -